Beitrag

zur

Kenntnis des Thiocumazons und über seine Umwandlung in Thiochinazoline

sowie über

Synthesen von Cumothiazonderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Otto Commerell

aus Tübingen (Württemberg).

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1895.

Erlangen.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

1895.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.

Meinen teueren Eltern

in

Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0187

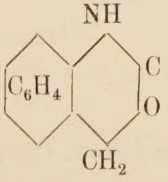
Beitrag zur Kenntnis des Thiocumazons und über seine Umwandlung in Thiochinazoline.

Einleitung.

Die Baeyer'sche Kondensationstheorie hat zu Resultaten geführt, welche für die Synthesen der Alkaloide von der grössten Bedeutung ist. Es ist uns darin die Möglichkeit gegeben, Doppelringe zu bilden, welche analog dem Naphtalinring durch Substitution von Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und anderen Elementen eine Menge von Bildungen zulassen, welche alle zum Chinolinring in gewisser Beziehung stehen.

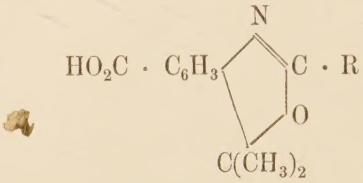
Unter diesen ringförmigen Verbindungen nun ist es eine Gruppe, welche bis jetzt noch wenig untersucht worden ist. Es sind dies Substanzen, welche sich von einem Naphtalinring ableiten, in welchem in dem Kern ein Kohlenstoffatom durch Stickstoff, das andere durch Sauerstoff ersetzt ist, und zwar stehen Stickstoff und Sauerstoff in meta-Stellung.

Den Ring:



darzustellen, ist bis jetzt noch nicht gelungen. Man könnte dieser Verbindung den Namen Phen- oder Benzopentoxazolin

geben [1]), doch ist der Kürze halber und wegen ihrer nahen Beziehung zu den von O. Widman [2]) dargestellten Cumazonsäuren:



die Bezeichnung Cumazon wohl vorzuziehen.

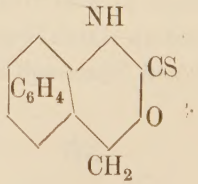
Erst in neuerer Zeit ist ein Derivat davon, das Thiocumazon, von C. Paal und E. Laudenheimer [3]) dargestellt worden.

Der näheren Untersuchung dieses Körpers ist nun nachfolgende Arbeit gewidmet.

Thiocumazon

C_8H_7NSO.

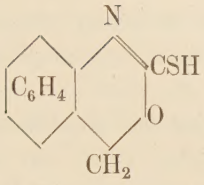
Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylalkohol wurde von Paal und Laudenheimer, wie oben erwähnt, ein gut krystallisierender Körper erhalten, welchem von denselben, da seine Entstehungsweise analog derjenigen des Thiocarbamidophenols [4]) aus o-Amidophenol und Schwefelkohlenstoff verläuft die Konstitutionsformel:



oder die tautomere Formel:

---

1) Gabriel: Ber. der deutsch. Chem. Ges. XXIV, 3213.
2) Ber. XVI, 2576.
3) Ber. XXV, 2978.
4) Ber. IX, 465.



zugeschrieben wurde.

Sie bezeichneten diesen Körper wegen seiner Beziehungen zu den Widman'schen Cumazonsäuren als Thiocumazon.

Das Thiocumazon wurde dargestellt, indem 1 Teil o-Amidobenzylalkohol in wenig absolutem Alkohol gelöst wurde, sodann wurden 2 Teile Schwefelkohlenstoff zugegeben und die Mischung etwa 6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Hierauf wird der unangegriffene Schwefelkohlenstoff und der Alkohol im Dampfstrome abdestilliert, wobei auch ein mercaptanartig riechendes Nebenprodukt übergeht.

Beim Behandeln des krystallinisch erstarrten Destillationsrückstandes mit wenig warmem Alkohol bleibt ein Teil als harziger Körper zurück und kann von der Lösung abfiltriert werden. Die Lösung selbst wird auf dem Wasserbade etwas eingeengt und alsdann Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Thiocumazon in weissen Nadeln aus, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Es schmilzt unter Zersetzung bei 142°.

Bei dieser Darstellungsweise des Thiocumazons ist die Ausbeute aber eine sehr geringe. Weit bessere Resultate werden erzielt, wenn man die Substanzen in den oben angegebenen Mengenverhältnissen im geschlossenen Rohre im Schiessofen zwei Stunden lang auf etwa 120° erhitzt, nach dem Erkalten das Rohr mit möglichst wenig absolutem Alkohol ausspült und den überschüssigen Schwefelkohlenstoff an der Luft verdunsten lässt. Behandelt man nun den in Alkohol gelösten Rückstand mit alkoholischem Kali im Ueberschuss, so fällt das in Alkohol schwer lösliche Kalium-

salz des Thiocumazons in schön glänzenden Blättchen aus, wobei die ganze Masse zu einem Brei von Krystallen erstarrt.

Das Kaliumsalz wird mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und möglichst rasch auf einem Thonteller getrocknet. Es löst sich sehr leicht in Wasser, und aus dieser Lösung wird das freie Thiocumazon durch verdünnte Essigsäure in krystallinischen Flocken ausgefällt.

Das Thiocumazon löst sich leicht in Natron- und Kalilauge und kann daraus durch verdünnte Mineralsäuren wieder ausgefällt werden.

Gegen energische Reduktionsmittel ist das Thiocumazon wenig widerstandsfähig, so wird es in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium vollständig in o-Toluidin übergeführt. Der Nachweis hiefür wurde sowohl durch den Siedepunkt, als durch Salze, Benzoylverbindung und Farbenreaktion erbracht.

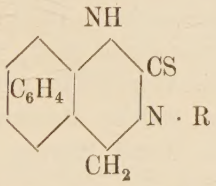
Der zur Darstellung des Thiocumazons verwendete o-Amidobenzylalkohol wurde erhalten durch Reduktion von in verdünntem Eisessig gelöstem o-Nitrobenzylalkohol vermittelst Zinkstaub. Der o-Nitrobenzylalkohol wurde nach dem von Söderbaum und Widman[1]) angegebenen Verfahren dargestellt, durch Verseifen von o-Nitrobenzylchlorid vermittelst Kaliumkarbonat, da die von Paal und Bodewig[2]) angegebene Darstellungsweise des o-Nitrobenzylalkohols aus o-Nitrobenzylbenzoat nicht genügende quantitative Ausbeute gab. Ebenso war es bei der Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols zu o-Amidobenzylalkohol vermittelst Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung sehr schwer, einen vollständig wasserfreien Amidoalkohol zu erhalten, wenn auch die Ausbeute in Bezug auf Reinheit eine bessere war. Es bildet sich nämlich bei der Reduktion aus essigsaurer Lösung, namentlich bei ungenügender Kühlung, eine rot gefärbte Azoverbindung, die sich nur äusserst schwer durch

1) Ber. XXV, 3290.
2) Ber. XXV, 2961.

vorsichtiges Lösen in stark verdünnter Essigsäure und auch da nicht vollständig trennen lässt. Es hat aber diese Verunreinigung im gegebenen Falle auf die Ausbeute an Thiocumazon keinen nachteiligen Einfluss.

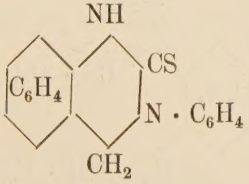
Thiochinazoline.

Durch Einwirkung primärer aromatischer Basen auf Thiocumazon bilden sich schwefelhaltige Verbindungen von guter Krystallisationsfähigkeit. Es wird dabei das Sauerstoffatom des Thiocumazons durch Stickstoff ersetzt. Es kommt ihnen die allgemeine Formel:



zu. Es sind dies wirkliche Chinazolinderivate, wie Busch[1]) sicher nachgewiesen hat, indem es ihm gelang, sie durch Reduktion in Tetrahydrochinazoline überzuführen, welche sich als identisch mit den von Paal und ihm[2]) synthetisch dargestellten erwiesen.

(3n)-Phenyltetrahydro-2-thiochinazolin.



Kocht man 1 Teil Thiocumazon mit 4 Teilen Anilin ca. 4 Stunden in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben, so bildet sich eine bräunliche Masse von Phenyltetrahydrothio-

1) Ber. XXV, 2853 und „Synthesen von Stickstoffkohlenstoffringen". Habilitat.-Schrift. Erlangen 1893.

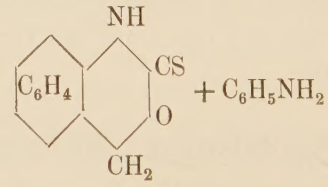
2) Ber. XXII, 2683.

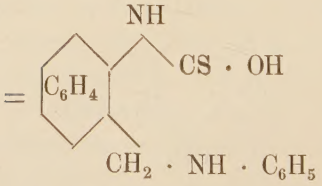
chinazolin. Das überschüssige, unangegriffene Anilin kann entweder durch Destillation im Dampfstrom oder durch Zusatz von verdünnter Essigsäure entfernt werden.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigsäure oder Alkohol, worin es auch in der Wärme schwer löslich ist, wird es in Gestalt wohl ausgebildeter, prächtig glänzender, schwach gelblich gefärbter Blättchen erhalten. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Essigsäure erhöht sich der anfangs niedriger liegende Schmelzpunkt auf 260°.

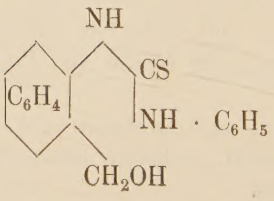
Die Ausbeute an Phenyltetrahydrothiochinazolin beträgt nur etwa 40% der theoretischen Menge, indem sich noch amorphe Nebenprodukte bilden; auch ist ein Entweichen von Schwefelwasserstoff bemerkbar. Die Umsetzung findet wahrscheinlich nicht in einer Phase statt, sondern es bildet sich zuerst ein labiles Zwischenprodukt, welches Veranlassung zu Nebenreaktionen gibt, welche die Schuld an den nicht unerheblichen Verlusten durch Bildung amorpher Nebenprodukte tragen.

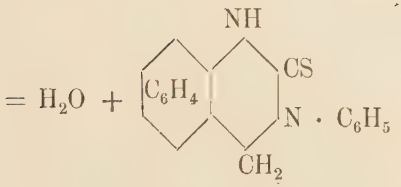
Der Verlauf der Reaktion dürfte sich etwa folgendermassen darstellen lassen:





oder:





Analyse: Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2S$.

Procente: C 70·00, H 5·00, N 11·66, S 13·33.

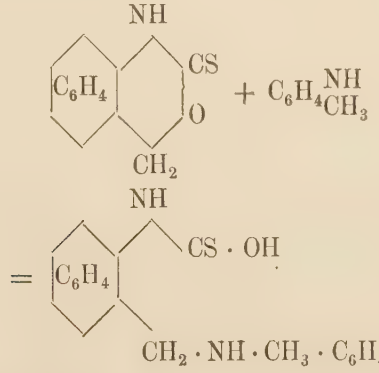
Gefunden: C 70·15, H 5·35, N 11·60, S 13·20.

Die in heissem Wasser suspendierte Substanz bildet beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat das von M. Busch[1]) zuerst dargestellte 3(n)-Phenyltetrahydro-2·4-diketochinazolin, das sich durch seinen hohen Schmelzpunkt (272°) und seine Löslichkeit in Alkalien, sowie durch die schöne, tief blaue Fluorescenz dieser alkalischen Lösungen genügend als solches kennzeichnet.

O-Tolyltetrahydrothiochinazolin.

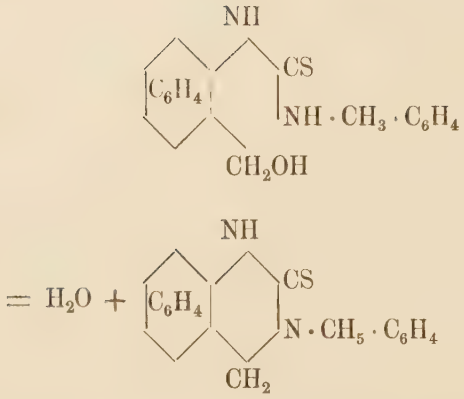
$C_{15}H_{14}N_2S$.

Wird 1 Teil Thiocumazon mit 4 Teilen o-Toluidin nach der oben angegebenen Weise behandelt, so bildet sich analog der Phenylverbindung die o-Tolylverbindung; der Vorgang ist hiebei derselbe:



[1]) Habilitat.-Schrift: „Synthesen von Stickstoffkohlenstoffringen“ Seite 83.

oder



Das überschüssige o-Toluidin wurde im Wasserdampfstrome entfernt, und die zurückbleibende Thioverbindung durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigsäure und Alkohol gereinigt.

Das o-Tolyltetrahydrothiochinazolin krystallisiert in schönen, bei 206° schmelzenden Blättchen.

Analyse: Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S$.

Prozente: Berechnet C 70·87, H 5·51.

Gefunden: C 70·73, H 5·64.

p-Tolytetrahydrothiochinazolin.

$C_{15}H_{14}N_2S$.

Es wird gleichfalls durch 4 stündiges Kochen von 1 Teil Thiocumazon mit 4 Teilen p-Toluidin dargestellt. Das unangegriffene p-Toluidin wird im Dampfstrome abdestilliert, und die p-Tolylverbindung durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigsäure und Alkohol gereinigt. Das p-Tolyltetrahydrothiochinazolin bildet schön ausgebildete, grosse, schwach gelblich gefärbte Blätter, deren Schmelzpunkt sich nach öfterem Umkrystallisieren von 235° auf 242° erhöht.

Die Ausbeute ist besser als bei der vorigen Verbindung und beträgt etwa 40% der Theorie.

Analyse: Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S$.

Prozente: C 70·87, H 5·51, N 12·60.

Gefunden: C 70·64, H 5·66, N 12·35.

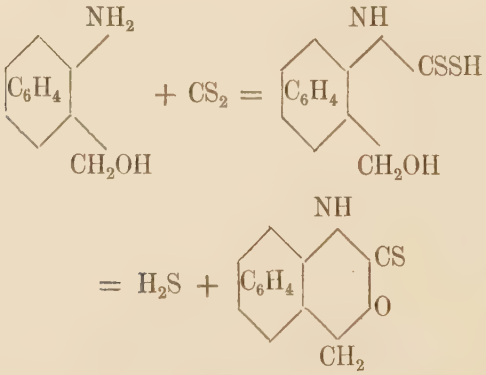
Gefunden: C 70·73, H 5·64,

Thiocumothiazon.

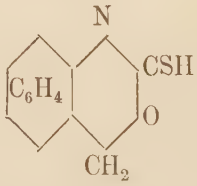
Thiocumothiazon.

$C_8H_7NS_2$.

In dem Vorhergehenden wurde gezeigt, wie durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von o-Amidobenzylalkohol Thiocumazon



oder die tautomere Verbindung



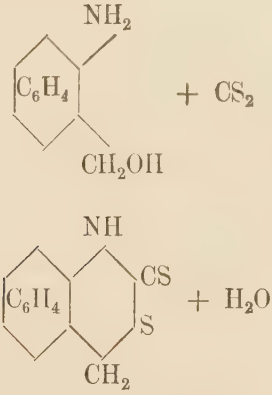
entsteht.

Wendet man nun statt des absoluten Alkohols als Lösungsmittel alkoholisches Kali an, so bildet sich eine Sub-

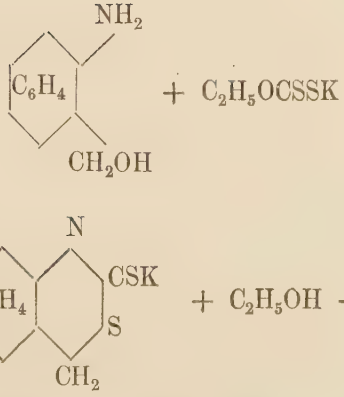
stanz von der empirischen Formel $C_8H_7NS_2$, welche nach ihrer Bildungsweise und ihrem chemischen Verhalten als ein Thiocumazon aufzufassen ist, in welchem das Sauerstoffatom des Cumazonringes durch ein Schwefelatom ersetzt ist.

Es kann bei dieser Reaktion der Schwefelkohlenstoff als solcher oder als xanthogensaures Kali in Wirksamkeit treten, doch ist letztere Annahme die wahrscheinlichere:

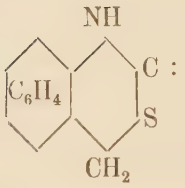
I.



II.



Da der Sauerstoff des Cumazonringes in der neuen Verbindung durch Schwefel vertreten ist, kann der Atomkomplex:



als Cumothiazonring aufgefasst werden und die Substanz selbst als Thiocumothiazon.

Dargestellt wurde das Thiocumothiazon, indem 1 Teil Aetzkali in 4 Teilen absolutem Alkohol gelöst, und nach Zugabe von 2 Teilen o-Amidobenzylalkohol und 3 Teilen Schwefelkohlenstoff das Ganze ungefähr 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurde.

Nach einiger Zeit beginnt sich ein Teil der neuen Verbindung als Kaliumsalz in gelben, blättrigen Krystallen abzuscheiden. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man vom ausgeschiedenen Kaliumsalz ab und destilliert das Filtrat zur Entfernung von Alkohol und überschüssigem Schwefelkohlenstoff im Dampfstrom.

Säuert man den Destillationsrückstand an, so fällt das Thiocumothiazon als flockiger Niederschlag aus. Ebenso wird mit dem gebildeten Kaliumsalz verfahren.

Zur Reinigung wird das Thiocumothiazon nochmals in verdünnter Kalilauge gelöst, von dem abgeschiedenen Harze abfiltriert und wieder durch Ansäuern ausgefällt.

Das reine, freie Thiocumothiazon erhält man durch Krystallisation aus viel heissem Alkohol in derben, kurzen, gelblichen, verwachsenen Krystallen von Nadelform und dem Schmelzpunkt 166°, welche nicht unzersetzt destillierbar sind.

Das Thiocumothiazon ist unlöslich in Wasser, in kohlensauren Alkalien, Mineralsäuren und Ligroïn, schwer löslich in Aether, Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig und Essigäther. Es wird weder durch Kochen der alkoholischen Lösung, noch durch Erwärmen mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung verändert.

Das Thiocumothiazon zeigt ähnlich dem Thiocumazon

keine basischen Eigenschaften, sondern ist, wie dieses, eine schwache Säure.

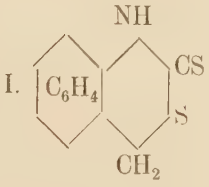
Analyse: Berechnet für $C_8H_7NS_2$.

Prozente: C 53·04, H 3·86, N 7·73, S 35·36.

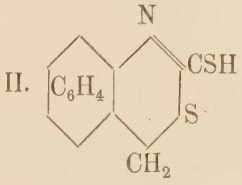
Gefunden: C 53·05, 53·47, H 4·00, 4·52, N 7·50, S 35·24.

Wird Thiocumothiazon in alkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, so wird es ebenso wie das Thiocumazon unter Aufspaltung des einen Ringes quantitativ in o-Toluidin übergeführt, welches durch Siedepunkt, Farbenreaktion und Benzoylverbindung als solches nachgewiesen werden konnte.

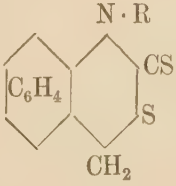
Es dürfte nur schwer festzustellen sein, ob demselben die Formel:



oder die tautomere

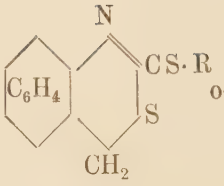


zukommt. Diese Frage lässt sich dagegen leicht in Bezug auf die Konstitution der Salze und der Alkyläther, die sich aus diesem darstellen lassen, beantworten. Denn bei der Reduktion mit Natrium müsste aus:



o-Methyltoluidin,

dagegen aus



o-Toluidin

entstehen.

Das, wie oben angegeben, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali auf o-Amidobenzylalkohol dargestellte Thiocumothiazonkalium ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, aus welch' letzterem es in grossen gelblichen Blättern oder Tafeln krystallisiert.

Wird die wässrige Lösung des Kalisalzes mit konzentrierter Kalilauge versetzt, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von weissen Nadeln.

Kohlensäure fällt aus der wässrigen Lösung das freie Thiocumothiazon.

Auch das feste Kaliumsalz verwandelt sich beim Liegen an der Luft in wasserunlösliches Thiocumothiazon, indem sich durch den Kohlensäuregehalt der Luft Kaliumkarbonat und freies Thiocumothiazon bildet.

Durch Auflösen von Thiocumothiazon in der berechneten Menge Natriumalkoholat wird das Natriumsalz desselben erhalten: $C_8H_6NS_2Na$.

Wird die klare alkoholische Lösung mit Aetherligroïn versetzt, so krystallisiert das Salz in grossen konzentrisch gruppierten Nadeln aus, welche dieselben Eigenschaften wie das Kaliumsalz besitzen.

Versetzt man die Alkalisalze mit Silbernitrat, so scheidet sich das Silbersalz als amorpher bräunlich gefärbter Niederschlag ab, welcher sich rasch unter Schwärzung zersetzt.

Durch Behandeln Thiocumazons mit primären Basen werden, wie oben gezeigt wurde, Thiotetrahydrochinazoline erhalten, indem der Sauerstoff des Cumothiazonringes durch den Rest N . R ersetzt wird.

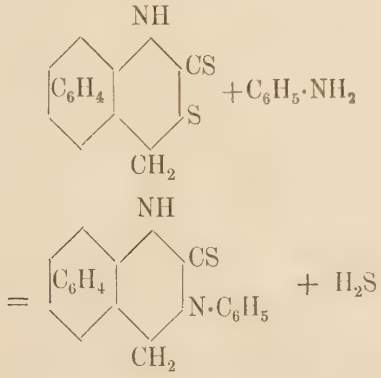
Analog entstand auch aus Thiocumothiazon bei Behandlung mit Anilin eine gut krystallisierende Substanz.

Die Darstellung der Verbindung geschah, indem 1 Teil Thiocumothiazon mit 4—5 Teilen Amilin 5 Stunden rückfliessend gekocht wurde. Es entweicht hiebei reichlich Schwefelwasserstoff. Ist die Reaktion zu Ende, so wird das überschüssige Anilin im Dampfstrome abdestilliert, und der Rückstand zur Reinigung von etwa beigemengter amorpher Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die neue Verbindung bildet wohlausgebildete, schwach gelblich gefärbte, flache Nadeln, welche jedoch keinen konstanten Schmelzpunkt besitzen, vielmehr schwankt derselbe zwischen 182°, 184°, 192°, 194°.

Dieselben stellen ein Gemenge von Phenylthiotetrahydrochinazolin und Phenylimidocumothiazon dar, von denen die erstere Verbindung nur in geringer Menge entsteht, während die Hauptmasse aus Letzterer besteht.

Die Bildung des Phenylthiotetrahydrochinazolins dürfte nach folgender Gleichung stattfinden:



Die grössere Menge bestand aus einer basischen Substanz, welche sich als identisch mit dem von Söderbaum und Widman[1]) aus o-Amidobenzylalkohol und Phenylsenföl gewonnenen:

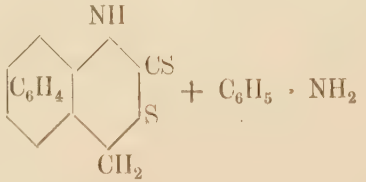
1) Ber. XXII, 1665, 2933.

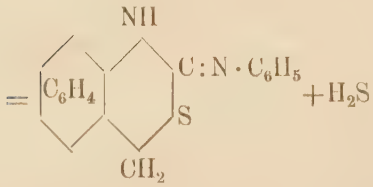
Benzophenyldihydrothiomiazin

$C_{14}H_{12}N_2S$

erwies, von dem schon Paal und Vanvolxem[1]) nachgewiesen haben, dass es kein Thiochinazolinderivat ist.

Die Bildung desselben aus Thiocumothiazon lässt sich in folgender Weise zum Ausdruck bringen:



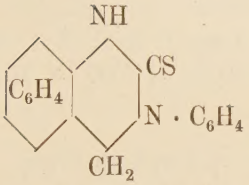


Die grössere Ausbeute an Benzophenyldihydrothiomiazin erklärt sich daraus, dass das ausserhalb des Ringes stehende Schwefelatom leichter eliminierbar ist als das Ringschwefelatom.

Selbst bei beliebig langem Kochen mit aromatischen Basen wird das Phenylimidocumothiazon nicht im geringsten verändert, woraus sich ergibt, dass das Phenyltetrahydrothiochinazolin nicht erst durch die längere Einwirkung des Anilins auf ersteres entstanden sein kann.

Die beiden Körper lassen sich vermöge ihrer verschiedenen Basicität leicht trennen, indem man sie in der 4—5 fachen Menge Eisessig löst und die Lösung mit dem 3 fachen Volum Wasser verdünnt. Es fällt hiebei das nicht basische 3(n)-Phenylthiotetrahydrochinazolin:

1) Ber. XXVII, 3, 2413.



quantitativ aus, während das basische Phenylimidocumothiazon in Lösung bleibt.

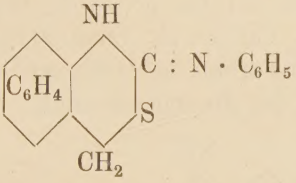
Das selbst in vielem heissen Alkohol nur schwierig lösliche Phenylthiotetrahydrochinazolin wurde aus diesem in schönen, glänzenden, bei 260° schmelzenden Blättchen erhalten.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 10 % der theoretischen Menge.

Analyse: Berechnet für: $C_{14}H_{12}N_2S$,
Procente: S 13.33,
Gefunden: S 13.50.

Das Filtrat vom gefällten Phenylthiotetrahydrochinazolin scheidet auf Zusatz von Alkali

Phenylimidocumothiazon:



in weissen krystallinischen Flocken ab, welche sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren lassen. Der Körper bildet weisse, glänzende, bei 197° schmelzende Nadeln. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte des angewandten Ausgangsmaterials.

Die Substanz erwies sich als vollständig identisch mit dem von Söderbaum und Widman[1]) beschriebenen Benzophenyldihydrothiomiazin.

---

1) Berichte XXII, 1665, 2933.

Analyse: Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2S$,
Procente: C 70.00, H 5.00, N 11.66, S. 13.33,
Gefunden: C 70.07, H 5.05, N 11.53, S. 13.02.

p-Tolylverbindung.

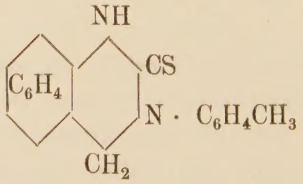
1 Teil Thiocumothiazon wird mit 4—5 Teilen p-Toluidin 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich ebenfalls ein Entweichen von Schwefelwasserstoff bemerkbar macht.

Nach beendigter Reaktion wird das überschüssige p-Toluidin durch Wasserdampf abgetrieben, und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, um die amorphen Nebenprodukte zu entfernen.

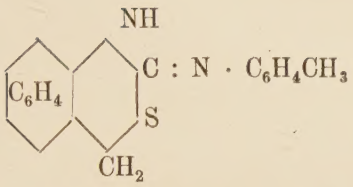
Auch hiebei scheidet sich wieder kein einheitlicher Körper ab, sondern ein Gemenge von: p-Tolyltetrahydrothyochinazolin und p-Tolylimidpcumothiazon in flachen Nadeln.

Die Trennung geschieht genau. wie oben angegeben, indem man das Gemenge in der 4—5 fachen Menge Eisessig löst und sodann mit dem 3 fachen Volum Wasser verdünnt.

Hiebei scheidet sich das p-Tolylthyotetrahydrochinazolin in krystallinischen Flocken ab. Man krystallisiert dieselben aus Alkohol um und erhält hiebei glänzende, bei 242° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung:



Auf Zusatz von Alkali zum Filtrate erhält man das bisher noch nicht dargestellte p-Tolylimidocumothiazon gleichfalls in krystallinischen Flocken. Dieselben lassen sich aus verdünntem heissen Alkohol umkrystallisieren, wobei man schöne weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 187° und der Zusammensetzung:



erhält. Sie lösen sich ziemlich leicht in Essigäther, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Alkohol.

Analyse: Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S$.
Procente: C 70.87, H 5.51, S 12.60,
Gefunden: C 70.64, H 5.64, S 12.33.

Auch hier ist die Ausbeute an p-Tolylthiotetrahydrochinazolin geringer als an p-Tolylimidocumothiazon.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Carl Paal für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die gütigen Ratschläge, mit welchen er mir stets gerne zur Seite stand, ergebenst meinen besten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Otto Commerell, evangelischer Konfession, geboren in Tübingen am 12. Januar 1861, besuchte die Elementarschule und das Gymnasium zu Tübingen und das Obergymnasium zu Heilbronn, woselbst ich auch im Herbst 1880 das Zeugnis der Reife erlangte.

Ich bezog sodann im Herbst 1880 die Universität Tübingen, um zunächst Medizin zu studieren, zugleich diente ich auch mein erstes halbes Jahr beim dortigen Infanteriebataillon. Im Herbst 1881 ging ich nach der Universität Leipzig, wo ich drei Semester blieb, um von da nach Würzburg überzusiedeln, wo ich bis zum Herbst 1885 blieb. Von dort aus ging ich nach München, um daselbst bis zum Sommersemester 1887 Medizin zu studieren, und mich sodann nach Abdienung des zweiten Teiles meiner Militärzeit mit der Waffe bis zum Sommersemester 1890 dem Studium der Chemie zu widmen. Im Sommersemester 1890 kam ich nach der Universität Erlangen und war nach Erledigung der für die chemische Praxis nötigen Vorarbeiten im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. O. Fischer hauptsächlich mit der Ausführung voranstehender Arbeit beschäftigt.

Erlangen, im Juli 1895.